



PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number: **2000017099 A**(43) Date of publication of application: **18.01.00**

(51) Int. Cl.

C08J 9/28
B32B 7/02
B32B 27/30
C08F 20/22
C08G 59/02
G02B 1/11
// C08J 7/06

(21) Application number: **10190245**(22) Date of filing: **06.07.98**(71) Applicant: **TORAY IND INC**

(72) Inventor: **NAKAKIMURA AKITOSHI**
KONDO TETSUJI
OKA KOICHIRO

(54) **THIN FILM AND ANTIREFLECTION FILM USING
 THE SAME**

(57) Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To prepare a thin film having micro voids and an excellent antireflection property by preparing a film comprising a binder resin which contains a fluorine compound and an organic silicon compound as main components and a small particle.

SOLUTION: As a fluorine compound, one having at least two polymerizing functional groups is preferable. An organic silicon compound, $\text{Si}(\text{R}_1)_i(\text{R}_2)_j(\text{R}_3)_k(\text{OR})_{4-(i+j+k)}$ (wherein R_1 , R_2 and R_3 are each an organic

group having at least one of H, O and F; R_4 is an aliphatic, an alicyclic or an aromatic residue; (i), (j), (k) are each 0 or 1) is preferable. As a small particle, an inorganic oxide containing an element selected from Si, Al, Sn, Sb, Zn and Ti and an emulsion particle of magnesium fluoride, calcium fluoride or an organic compound can be used, but inorganic small particles are preferable. Usually 5-200 pts.wt. of a small particle is used against 100 pts.wt. of a binder resin. A thin film is obtained by dispersing or dissolving small particle and a binder and carrying out coating.

COPYRIGHT: (C)2000,JPO

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号
特開2000-17099
(P2000-17099A)

(43) 公開日 平成12年1月18日 (2000.1.18)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テマコード* (参考)
C 0 8 J 9/28	1 0 1	C 0 8 J 9/28	1 0 1 2 K 0 0 9
B 3 2 B 7/02	1 0 3	B 3 2 B 7/02	1 0 3 4 F 0 0 6
		27/30	D 4 F 0 7 4
C 0 8 F 20/22		C 0 8 F 20/22	4 F 1 0 0
C 0 8 G 59/02		C 0 8 G 59/02	4 J 0 3 6

審査請求 未請求 請求項の数21 OL (全 14 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願平10-190245

(22) 出願日 平成10年7月6日 (1998.7.6)

(71) 出願人 000003159

東レ株式会社

東京都中央区日本橋室町2丁目2番1号

(72) 発明者 中木村 曉利

滋賀県大津市園山1丁目1番1号 東レ株式会社滋賀事業場内

(72) 発明者 近藤 哲司

滋賀県大津市園山1丁目1番1号 東レ株式会社滋賀事業場内

(72) 発明者 岡 紘一郎

滋賀県大津市園山1丁目1番1号 東レ株式会社滋賀事業場内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 薄膜及びそれを利用した反射防止膜

(57) 【要約】

【課題】 非常に簡便な手法により形成することのできる薄膜及びこれを利用した反射防止膜を提供することを目的とする。

【解決手段】 1. フッ素化合物及び有機珪素化合物を主成分とするバインダー樹脂と微粒子とを有してなる薄膜であり、かつマイクロ空隙を有することを特徴とする薄膜。

2. 当該薄膜が当該薄膜よりも屈折率の高い膜の上に形成されてなることを特徴とする反射防止膜。

【特許請求の範囲】

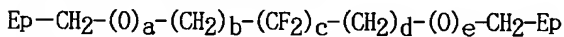
【請求項1】 フッ素化合物及び有機珪素化合物を主成分とするバインダー樹脂と、微粒子とを有してなる薄膜であり、かつミクロ空隙を有することを特徴とする薄膜。

【請求項2】 前記フッ素化合物が重合性官能基を有することを特徴とする請求項1に記載の薄膜。

【請求項3】 前記フッ素化合物が2つ以上の官能基を有することを特徴とする請求項1又は2に記載の薄膜。

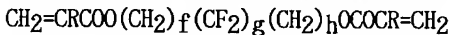
【請求項4】 前記フッ素化合物が(メタ)アクリロイルオキシ基、ビニル基、エポキシ基およびビニルエーテル基から選ばれる少なくとも1つを有することを特徴とする請求項1から3のいずれかに記載の薄膜。

【請求項5】 前記フッ素化合物が下記構造を有するフッ素含有ジエポキシドであることを特徴とする請求項1から4のいずれかに記載の薄膜。



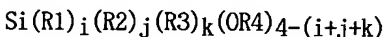
ただし、Epはエポキシ基、aは0～1、bは0～2、cは2～12、dは0～2、eは0～1の整数を表す。

【請求項6】 前記フッ素化合物が下記構造を有するフッ素含有ジ(メタ)アクリレートであることを特徴とする請求項1から4のいずれかに記載の薄膜。



ただし、RはHまたはCH₃、fは0～2、gは2～12、hは0～2の整数を表す。

【請求項7】 前記有機珪素化合物が下記構造を有することを特徴とする請求項1から6のいずれかに記載の薄膜。

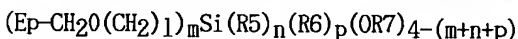


ただし、R1、R2、R3は水素、酸素およびフッ素原子から選ばれる少なくとも1つを含む有機基を表す。R4は脂肪族、脂環族および芳香族残基から選ばれる少なくとも1つを表す。iは0または1、jは0または1、kは0または1の整数をそれぞれ表す。

【請求項8】 請求項7に記載の有機珪素化合物において、R1、R2、R3の少なくともいずれか一つに重合性官能基を有することを特徴とする薄膜。

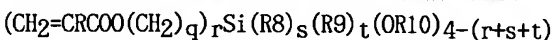
【請求項9】 請求項8に記載の有機珪素化合物が、(メタ)アクリロイルオキシ基、ビニル基、エポキシ基又はビニルエーテル基であることを特徴とする薄膜。

【請求項10】 前記有機珪素化合物が、下記構造であることを特徴とする請求項1ないし9に記載の薄膜。



ただし、R5、R6は水素、酸素およびフッ素原子から選ばれる少なくとも1つを含む有機基を表す。R7は脂肪族、脂環族および芳香族残基から選ばれる少なくとも1つを表す。lは0～4、mは0～3、nは0～3、pは0～3の整数をそれぞれ表す。

【請求項11】 前記有機珪素化合物が、下記構造であることを特徴とする請求項1から9に記載の薄膜。



ただし、R8、R9は水素、酸素およびフッ素原子から選ばれる少なくとも1つを含む有機基を表す。R10は脂肪族、脂環族および芳香族残基から選ばれる1つを表す。qは0～4、rは0～3、sは0～3、tは0～3の整数をそれぞれ表す。

【請求項12】 前記微粒子が、Si、Al、Sn、Sb、ZnおよびTiから選ばれる1種以上の元素を含む無機酸化物か、フッ化マグネシウム又はフッ化カルシウムであることを特徴とする請求項1から11のいずれかに記載の薄膜。

【請求項13】 前記微粒子が、BET法で測定した平均粒子径が1～100nmであることを特徴とする請求項1から12のいずれかに記載の薄膜。

【請求項14】 請求項1から13のいずれかに記載の薄膜を透明基体上に設けてなることを特徴とする反射防止性物品。

【請求項15】 前記透明基体がフィルムであることを特徴とする請求項14に記載の反射防止性物品。

【請求項16】 請求項1から13のいずれかに記載の薄膜が当該膜よりも屈折率の高い層の上に形成されてなることを特徴とする反射防止膜。

【請求項17】 請求項16に記載の当該薄膜よりも屈折率が高い層が、帯電防止機能を有する無機酸化物微粒子を分散させたものであることを特徴とする反射防止膜。

【請求項18】 前記帯電防止機能を有する無機酸化物微粒子が、スズ、インジウム、アンチモンおよび亜鉛の群から選ばれる成分を含有していることを特徴とする請求項17に記載の反射防止膜。

【請求項19】 前記帯電防止機能を有する無機酸化物微粒子が、アンチモン酸亜鉛微粒子を含有することを特徴とする請求項17に記載の反射防止膜。

【請求項20】 請求項16から19に記載の反射防止膜を透明基体上に設けてなることを特徴とする反射防止性物品。

【請求項21】 前記透明基体がフィルムであることを特徴とする請求項20に記載の反射防止性物品。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、テレビのブラウン管や液晶表示装置用の反射防止膜、CRTモニター用反射防止フィルターなどの各種表示装置の反射防止膜、展示用のケースやショーウィンドウ、絵画の額、窓ガラス、光学レンズ、メガネレンズなどの反射防止膜などに好適に用いられる薄膜およびそれを用いた反射防止膜に関する。また、半導体関連の低誘電体として用いることもできる。

【0002】

【従来の技術】 表示装置などに用いられる反射防止用フィルターなどの反射防止性物品は、基板に低屈折率の光学薄膜を単層で設けるか、もしくは高屈折率および低屈

折率の光学薄膜を交互に多層に設けて反射防止層として
いる場合が多い。

【0003】このような光学薄膜を得る方法としては、
蒸着やスパッタなどによって無機物を基板に積層するの
が一般的であり、このようにして得られる反射防止膜は
低反射で耐擦傷性に優れる。しかし、無機物を蒸着やス
パッタして反射防止処理する方法は高性能な反射防止層
が得られるものの、真空を必要とする大がかりな装置を
用いるので生産性が悪く、製造コストは高価であった。
また、これらの方法は、蒸着もしくはスパッタ時に基板
が80℃以上に加熱されるので、耐熱性の点などから使用
できる基板が限定されていた。

【0004】また、近年、低屈折率の有機物質を溶媒に
溶解した後、基板に低屈折率の有機物質をコーティング
して低屈折率有機薄膜を形成して反射防止膜とする方法
が知られるようになった。このような溶液コーティング
法は、例えば特開平4-355401号公報や特開平6
-18705号公報などに開示されている。これら溶液
コーティング法で用いられる低屈折率物質は、フッ素含
有率の高い樹脂であり、優れた反射防止特性を示してい
る。また、これらは溶液コーティングにより薄膜を形成
するので、無機酸化物を蒸着やスパッタして反射防止処
理する方法とは異なり、生産性よく反射防止膜を形成す
ることが可能である。

【0005】しかしながら、特開平4-355401号
公報あるいは特開平6-18705号公報に記載の含フ
ッ素樹脂からなる有機薄膜は、溶液コーティングが可能
なので生産性がよく、低屈折率のため優れた反射防止特
性を示すが、これらの含フッ素樹脂硬化物は架橋密度が
低いので表面硬度が低く、耐擦傷性に劣るという問題が
あった。

【0006】また、表面硬度が高く架橋密度の高い含フ
ッ素樹脂としてUSP3, 310, 606に開示されて
いるパーフルオロジビニルエーテルの硬化物が挙げられ
るが、この硬化物は溶剤に不溶で高温、高圧下で成型す
る必要があるため光学薄膜を得ることはできない。

【0007】一方、特開平4-121701号公報に記
載の、ポリマー内部に波長以下の気泡を形成し、屈折率
が厚さ方向に連続的に変化する不均質膜の原理を利用し
た反射防止膜が記載されているが、マイクロ空隙の形成に
溶剤洗浄による溶剤可溶成分の洗い出し工程を含むた
め、屈折率が連続的に変化した膜を得ることが困難であ
るという問題があった。

【0008】また、特開平9-227713号公報には
樹脂からなる薄膜中にマイクロ空隙を含む低屈折率層を逆
相乳化法で形成する反射防止膜が記載されているが、分
散機により、水を可視光の波長以下の粒径に分散させた
エマルジョンを形成する分散工程が必要である等のた
め、工程的に必ずしも容易な方法ではなかった。

【0009】

【発明が解決しようとする課題】本発明は上記従来技術
の欠点を解消しようとするものであり、簡便な手法によ
り形成することができ、かつ、表面硬度にも優れた薄膜
及びこれを利用した反射防止膜を提供することを目的と
する。

【0010】

【課題を解決するための手段】上記目的を達成するた
めに、本発明は下記の構成を有する。

【0011】1. フッ素化合物及び有機珪素化合物を主
成分とするバインダー樹脂と、微粒子とを有してなる薄
膜であり、かつマイクロ空隙を有することを特徴とする薄
膜。

【0012】2. 当該薄膜が当該薄膜よりも屈折率の高
い膜の上に形成されてなることを特徴とする反射防止
膜。

【0013】

【発明の実施の形態】本発明の薄膜においては、ミク
ロ空隙を有することに特徴がある。この薄膜を低屈折率膜
として用い、反射防止性を付与すべき透明基材の最表面
に設けられることにより、好適に用いられる場合が多
い。ここで、マイクロ空隙とは膜中のマイクロボイド、ある
いは膜表面の凹凸によって形成される空気層のいずれを
も意味する。このことによって、マイクロでは樹脂層と空
隙の複合構造であるが、マクロでは1つの層とみなすこ
とができ、通常予想されるよりも低屈折率の膜を形成す
ることができる。

【0014】通常の場合、微粒子と樹脂からなる膜はそ
れらの屈折率の加重平均値になるため、そのままでは、
十分な低屈折率性を有することは難しい。

【0015】しかし、空気の屈折率は1であるため、本
発明のマイクロ空隙を有する薄膜においては、単に微粒子
と樹脂からなる膜よりも一層の屈折率の低下を生じさせ
ることができる。つまり、マイクロ空隙を有する低屈折率
膜は、空気層の屈折率と樹脂及び微粒子からなる膜の屈
折率の間になる。従って本発明の薄膜の屈折率は、各素
材から推定される屈折率よりもマイクロ空隙の体積分率の
分だけ低くすることができる。

【0016】このような低屈折率を有する層は、単層膜
としてだけでなく、さらに多層膜の最上層として用いる
こともできる。多層化することによって、より広い波長
領域において有効な反射防止膜を得ることは、従来の方
法と同様な公知の原理に基づくものである。

【0017】膜中のマイクロ空隙の比率が高すぎると、膜
の物理的強度を損なう傾向があり、マイクロ空隙の含有量
は体積分率で50%以下とすることが好ましい。また、
マイクロ空隙の大きさは特に限定はないが、膜の物理的強
度を必要とする場合は、膜厚に対して3分の2以下であ
ることが好ましい。

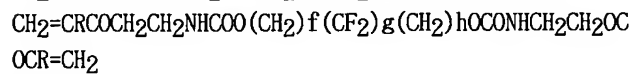
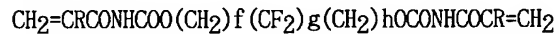
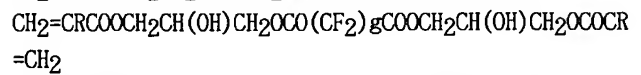
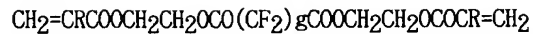
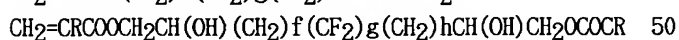
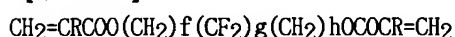
【0018】本発明の薄膜のバインダー樹脂として用い
られるフッ素化合物は後述する微粒子の分散性の容易及

び膜強度の点から、通常は塗工時に架橋していなくても、塗工後に架橋した状態にできるものを好適に用いることができる。通常このような目的のために使用される代表的含フッ素化合物としては、分子中に重合性官能基を有することが好ましく、より好ましくは2つ以上の官能基を有することである。さらに合成の容易の点からは、該フッ素化合物が、重合性官能基として、(メタ)アクリロイルオキシ基、ビニル基、エポキシ基およびビニルエーテル基から選ばれる少なくとも1種を有することがさらに好ましい。これらの官能基は熱又は光によって容易に架橋構造を形成できるためである。以下にその例を挙げる。

【0019】フッ素含有(メタ)アクリレート化合物としては、脂肪族、脂環族、芳香族系フッ素含有モノ(メタ)アクリレート類、例えば、2, 2, 2-トリフルオロエチル(メタ)アクリレート、2, 2, 3, 3, 3-ペンタフルオロプロピル(メタ)アクリレート、2-(パーフルオロブチル)エチル(メタ)アクリレート、3-パーフルオロブチル-2-ヒドロキシプロピル(メタ)アクリレート、2-(パーフルオロヘキシル)エチル(メタ)アクリレート、3-パーフルオロヘキシル-2-ヒドロキシプロピル(メタ)アクリレート、2-(パーフルオロオクチル)エチル(メタ)アクリレート、3-パーフルオロオクチル-2-ヒドロキシプロピル(メタ)アクリレート、2-(パーフルオロデシル)エチル(メタ)アクリレート、2-(パーフルオロ-3-メチルブチル)エチル(メタ)アクリレート、3-(パーフルオロ-3-メチルブチル)-2-ヒドロキシプロピル(メタ)アクリレート、2-(パーフルオロ-5-メチルヘキシル)エチル(メタ)アクリレート、2-(パーフルオロ-9-メチルオクチル)エチル(メタ)アクリレート、2-(パーフルオロ-9-メチルデシル)エチル(メタ)アクリレート、2, 2, 3, 3-テトラフルオロプロピル(メタ)アクリレート、1H, 1H, 5H-オクタフルオロペンチル(メタ)アクリレート、1H, 1H, 7H-ドデカフルオロペンチル(メタ)アクリレート、1H, 1H, 9H-ヘキサデカフルオロノニル(メタ)アクリレート、1H, 1H, 11H-アイコサフルオロウンデシル(メタ)アクリレート、2, 2, 2-トリフルオロ-1-トリフルオロメチルエチル(メタ)アクリレート、2, 2, 3, 4, 4, 4-ヘキサフルオロブチル(メタ)アクリレート等が挙げられる。

【0020】本発明で特に好ましく用いられるのは、多官能フッ素含有(メタ)アクリレート類であり、その例としては、下記構造式で示されるジ(メタ)アクリレート類等が挙げられる。

【0021】



なお、上記式において、RはHまたはC₁H₃、fは0～

2、gは0～12、hは0～2の整数を表す。さらに、

10 屈折率を低減させ、ある程度の硬さを保持するために、gは4～10とするのが好ましい。合成の容易さ、低屈折率性の観点から、CH₂=C(RCOO)(CH₂)_f(CF₂)_g(CH₂)_hOCOCR=CH₂がより好ましく用いられる。

【0022】その他架橋密度を上げるために、エチル(メタ)アクリレート、2-ヒドロキシ-3-フェノキシプロピルアクリレート、エチルヘキシル(メタ)アクリレート、スチレン、メチルスチレン、N-ビニルピロリドン等の単官能モノマー、並びに多官能モノマー、例えば、トリエチレングリコールジ(メタ)アクリレート、ポリエチレングリコールジ(メタ)アクリレート、1, 6-ノナンジオールジアクリレート、ジメチロールトリシクロデカンジアクリレート、2-メタクリロイルオキシエチルアジドホスフェート、トリメチロールプロパントリ(メタ)アクリレート、ヘキサジオール(メタ)アクリレート、トリプロピレングリコールジ(メタ)アクリレート、ジエチレングリコールジ(メタ)アクリレート、ペンタエリスリトールトリ(メタ)アクリレート、ペンタエリスリトールテトラ(メタ)アクリレート、ジペンタエリスリトールヘキサ(メタ)アクリレート、1, 6-ヘキサジオールジ(メタ)アクリレート、ネオペンチルグリコールジ(メタ)アクリレート、トリメチロールプロパン(メタ)アクリル酸安息香酸エステル、2-ヒドロキシ-3-アクリロイルオキシプロピル(メタ)アクリレート、ヒドロキシピバリン酸ネオペンチルグリコールジ(メタ)アクリレート、ポリテトラメチレングリコールジ(メタ)アクリレート、時トリメチロールプロパンテトラ(メタ)アクリレート、1, 3-ブタンジオールジ(メタ)アクリレート、1, 10-デカンジオールジ(メタ)アクリレート等のフッ素を含まない化合物を混合することもできる。

【0023】これらの化合物は単独又は混合されて用いられる。

【0024】これらの(メタ)アクリレート化合物は、アゾ系、パーオキサイド系等のラジカル重合開始剤を用いて、好ましくは低酸素濃度下の条件で熱重合されるか、アセトフェノン類、ベンゾフェノン類、ミヒラーベンゾイルベンゾエート、α-アミロキシムエステル、テトラメチルチウラムモノサルファイド、チオキサントン類や、光増感剤として、n-ブチルアミン、トリエチルアミン、トリ-n-ブチルホスフィン類、ケタール類、

アントラキノン類などの光ラジカル重合開始剤を用いる。

【0025】なお熱処理の場合は該基材の変形温度以下で行わなければならない。さらに、活線エネルギー照射処理を行う場合は、電子線又は紫外線が通常用いられる。特に紫外線硬化の場合は超高压水銀灯、高压水銀灯、低压水銀灯、キセノンアーク、カーボンアーク、メタルハライドランプ等を光源とする装置を用いる。場合によっては系内の酸素を窒素等の不活性ガスと置換して行う。

【0026】フッ素含有エポキシ化合物としては、脂肪族、脂環式、芳香族系フッ素含有単官能エポキシ化合物、例えば、ヘキサフルオロエポキシプロパン、3-パーフルオロブチル-1, 2-エポキシプロパン、3-パーフルオロヘキシル-1, 2-エポキシプロパン、3-パーフルオロオクチル-1, 2-エポキシプロパン、3-パーフルオロデシル-1, 2-エポキシプロパン、3-(パーフルオロ-3-メチルブチル)-1, 2-エポキシプロパン、3-(パーフルオロ-5-メチルヘキシル)-1, 2-エポキシプロパン、3-(パーフルオロ-7-メチルオクチル)-1, 2-エポキシプロパン、3-(パーフルオロ-9-メチルデシル)-1, 2-エポキシプロパン、3-(2, 2, 3, 3-テトラフルオロプロポキシ)-1, 2-エポキシプロパン、3-(1H, 1H, 5H-オクタフルオロペンチルオキシ)-1, 2-エポキシプロパン、3-(1H, 1H, 7H-ドデカフルオロヘプチルオキシ)-1, 2-エポキシプロパン、3-(1H, 1H, 9H-ヘキサデカフルオロノニルオキシ)-1, 2-エポキシプロパン等が挙げられる。

【0027】本発明で特に好ましく用いられるのは、多官能フッ素含有エポキシ化合物類であり、その例としては、下記構造式で示されるエポキシ化合物類が挙げられる。

【0028】

$\text{Ep}-\text{CH}_2-(\text{O})_a-(\text{CH}_2)_b-(\text{CF}_2)_c-(\text{CH}_2)_d-(\text{O})_e-\text{CH}_2-\text{Ep}$
ただし、Epはエポキシ基、 $a=0\sim1$ 、 $b=0\sim2$ 、 $c=2\sim12$ 、 $d=0\sim2$ 、 $e=0\sim1$ の整数を表す。

【0029】なお、上式において、cは好ましくは2以上12以下の整数であり、屈折率を低減させ、硬さと低屈折率性を保持するために、cは4以上10以下とするのが好ましい。

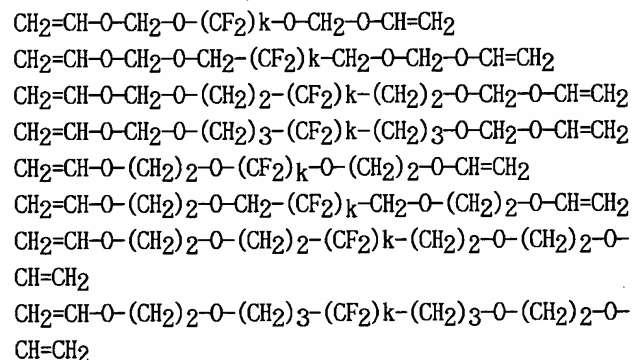
【0030】その他架橋密度を上げるために、脂肪族、脂環式、芳香族系単官能エポキシ化合物、エチレングリコールジグリシジルエーテル、ポリエチレングリコールジグリシジルエーテル、プロピレングリコールジグリシジルエーテル、ポリプロピレングリコールジグリシジルエーテル、ヘキサヒドロビスフェノールA型ジグリシジルエーテル、(水添)ビスフェノールA型ジグリシジルエーテル、2, 2-ジブromoネオペンチルグリコール

ジグリシジルエーテル、グリセリンジグリシジルエーテル、トリメチロールプロパントリグリシジルエーテル、フタル酸ジグリシジルエステル、ダイマー酸ジグリシジルエステル、トリグリシジルイソシアヌレート、テトラグリシジルアミノジフェニルメタン、クレゾールノボラックポリグリシジルエーテル等の多官能エポキシ化合物、エポキシ基含有シラン系化合物などを加えることもできる。

【0031】またエポキシ化合物の場合には重合開始剤としては、酸無水物類、アミン類、アミド類、フェノール類、(ポリ)メルカプト化合物、イミダゾール類、芳香族ジアソニウム塩、カチオン付与系等があげられる。光分解カチオン付与系としては、プロトン酸、酸性ハロゲン化金属、有機金属化合物、安定なカルボニウムイオン塩などが挙げられる。中でも光分解カチオン付与系の化合物がポットライフの長さ、硬化速度の速さから硬化に適しており、ジアリルヨードニウム塩、トリアリルスルホニウム塩、トリアリルセレニウム塩、トリアリルビリリウム塩、ベンジルビリジニウムチオシアネート、ジアルキルフェナシルスルホニウム塩、ジアルキルヒドロキシフェニルスルホニウム塩、ジアルキルヒドロキシフェニルホスホニウム塩、鉄アレン錯体等が、単体でもしくは混合して用いられる。

【0032】含フッ素ビニルエーテル化合物としては、単官能の他、以下のような構造をもつ、多官能化合物を挙げることができる。

【0033】



なお、上記式において、kは好ましくは2以上12以下の整数であり、屈折率を低減させ、ある程度の硬さを保持するために、kは4以上10以下とするのが好ましい。

【0034】また架橋密度をあげるためにフッ素を含まないビニルエーテル化合物、例えば、脂肪族、脂環式、芳香族系単官能ビニルエーテル化合物、1, 3-プロパンジオールジビニルエーテル、2-メチル-1, 3-プロパンジオールジビニルエーテル、ジエチレングリコールジビニルエーテル、ブタンジオールジビニルエーテル、ヘキサジオールジビニルエーテル等の2官能あるいはそれ以上のビニルエーテル化合物、ビニルエーテル基含有シラン系化合物、フッ素を含有するビニルエーテ

ル化合物などを加えることもできる。

【0035】ビニルエーテル基の硬化剤として、カチオン付与系の化合物が好ましく用いられる。カチオン付与系の化合物としては、プロトン酸、酸性ハロゲン化金属、有機金属化合物、安定なカルボニウムイオン塩などが挙げられる。中でも光分解カチオン付与系の化合物がポットライフの長さ、硬化速度の速さから硬化に適しており、芳香族ジアソニウム塩、ジアリルヨードニウム塩、トリアリルスルホニウム塩、トリアリルセレニウム塩、トリアリルビリジニウム塩、ベンジルビリジニウムチオイソシアネート、ジアルキルフェナシルスルホニウム塩、ジアルキルヒドロキシフェニルスルホニウム塩、ジアルキルヒドロキシフェニルホスホニウム塩およびメタロセン化合物などが挙げられる。

【0036】さらに、本発明の低屈折率膜のバインダー樹脂として用いられる有機珪素化合物の例としては、一般に下記構造で示されるものが架橋構造を形成しうる点で好ましい。

【0037】 $\text{Si}(\text{R}1)_i(\text{R}2)_j(\text{R}3)_k(\text{OR}4)_{4-(i+j+k)}$

ここで、R1、R2、R3は水素、酸素及びフッ素原子から選ばれる少なくとも1つを含む有機基を表す。R4は脂肪族、脂環族および芳香族残基から選ばれる少なくとも1つを表す。i=0または1、jは0または1、kは0又は1の整数をそれぞれ表す。例としては、メチルシリケート、エチルシリケート、n-プロピルシリケート、i-プロピルシリケート、n-ブチルシリケート、sec-ブチルシリケートおよびt-ブチルシリケートなどのテトラアルコキシシラン類およびその加水分解物、さらにはメチルトリメトキシシラン、メチルトリエトキシシラン、メチルトリアセトキシシラン、メチルトリブトキシシラン、エチルトリメトキシシラン、エチルトリエトキシシラン、ビニルトリメトキシシラン、ビニルトリアセトキシシラン、ビニルトリメトキシエトキシシラン、ビニルジメチルエトキシシラン、ビニルメチルジエトキシシラン、フェニルトリメトキシシラン、フェニルトリエトキシシラン、フェニルトリアセトキシシラン、γ-クロロプロピルトリメトキシシラン、γ-クロロプロピルトリエトキシシラン、γ-クロロプロピルトリアセトキシシラン、3,3,3-トリフロロプロピルトリメトキシシラン、γ-メタクリルオキシプロピルトリメトキシシラン、γ-アミノプロピルトリメトキシシラン、γ-アミノプロピルトリエトキシシラン、γ-メルカプトプロピルトリメトキシシラン、γ-メルカプトプロピルトリエトキシシラン、N-β-(アミノエチル)-γ-アミノプロピルトリメトキシシラン、β-シアノエチルトリエトキシシラン、メチルトリフェノキシシラン、クロロメチルトリメトキシシラン、クロロメチルトリエトキシシラン、グリシドキシメチルトリメトキシシラン、グリシドキシメチルトリエトキシシラン、α-グリシドキシエチルトリメ

トキシシラン、α-グリシドキシエチルトリエトキシシラン、β-グリシドキシエチルトリメトキシシラン、β-グリシドキシエチルトリエトキシシラン、α-グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、α-グリシドキシプロピルトリエトキシシラン、β-グリシドキシプロピルトリエトキシシラン、γ-グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、γ-グリシドキシプロピルトリエトキシシラン、ジエトキシ-3-グリシドキシプロピルメチルシラン、ジメトキシ-3-グリシドキシプロピルメチルシラン、3-グリシドキシプロピルジメトキシシラン、γ-(メタ)アクリロイルオキシプロピルジメチルエトキシシラン、γ-(メタ)アクリロイルオキシプロピルメチルジエトキシシラン、γ-グリシドキシプロピルトリブトキシシラン、γ-グリシドキシプロピルトリメトキシエトキシシラン、γ-グリシドキシプロピルトリフェノキシシラン、α-グリシドキシブチルトリメトキシシラン、α-グリシドキシブチルトリエトキシシラン、β-グリシドキシブチルトリエトキシシラン、γ-グリシドキシブチルトリメトキシシラン、γ-グリシドキシブチルトリエトキシシラン、δ-グリシドキシブチルトリメトキシシラン、δ-グリシドキシブチルトリエトキシシラン、

(3,4-エポキシシクロヘキシル)メチルトリメトキシシラン、(3,4-エポキシシクロヘキシル)メチルトリエトキシシラン、β-(3,4-エポキシシクロヘキシル)エチルトリメトキシシラン、β-(3,4-エポキシシクロヘキシル)エチルトリエトキシシラン、β-(3,4-エポキシシクロヘキシル)エチルトリブトキシシラン、β-(3,4-エポキシシクロヘキシル)エチルトリメトキシエトキシシラン、β-(3,4-エポキシシクロヘキシル)エチルトリフェノキシシラン、γ-(3,4-エポキシシクロヘキシル)プロピルトリメトキシシラン、γ-(3,4-エポキシシクロヘキシル)プロピルトリエトキシシラン、δ-(3,4-エポキシシクロヘキシル)ブチルトリメトキシシラン、δ-(3,4-エポキシシクロヘキシル)ブチルトリエトキシシランなどのトリアルコキシシラン、トリアシルオキシシランまたはトリフェノキシシラン類またはその加水分解物およびジメチルジメトキシシラン、フェニルメチルジメトキシシラン、ジメチルジエトキシシラン、フェニルメチルジエトキシシラン、γ-クロロプロピルメチルジメトキシシラン、γ-クロロプロピルメチルジエトキシシラン、ジメチルジアセトキシシラン、γ-メタクリルオキシプロピルメチルジメトキシシラン、γ-メタクリルオキシプロピルメチルジエトキシシラン、γ-メルカプトプロピルメチルジメトキシシラン、γ-メルカプトプロピルメチルジエトキシ

シラン、 γ -アミノプロピルメチルジメトキシシラン、 γ -アミノプロピルメチルジエトキシシラン、メチルビニルジメトキシシラン、メチルビニルジエトキシシラン、グリシドキシメチルメチルジメトキシシラン、グリシドキシメチルメチルジエトキシシラン、 α -グリシドキシエチルメチルジメトキシシラン、 α -グリシドキシエチルメチルジエトキシシラン、 β -グリシドキシエチルメチルジメトキシシラン、 β -グリシドキシエチルメチルジエトキシシラン、 α -グリシドキシプロピルメチルジメトキシシラン、 α -グリシドキシプロピルメチルジエトキシシラン、 β -グリシドキシプロピルメチルジメトキシシラン、 β -グリシドキシプロピルメチルジエトキシシラン、 γ -グリシドキシプロピルメチルジメトキシシラン、 γ -グリシドキシプロピルメチルジエトキシシラン、 γ -グリシドキシプロピルメチルジプロポキシシラン、 γ -グリシドキシプロピルメチルジブトキシシラン、 γ -グリシドキシプロピルメチルジメトキシエトキシシラン、 γ -グリシドキシプロピルメチルジフェノキシシラン、 γ -グリシドキシプロピルエチルジメトキシシラン、 γ -グリシドキシプロピルエチルジエトキシシラン、 γ -グリシドキシプロピルエチルジプロポキシシラン、 γ -グリシドキシプロピルビニルジメトキシシラン、 γ -グリシドキシプロピルビニルジエトキシシラン、 γ -グリシドキシプロピルフェニルジメトキシシラン、 γ -グリシドキシプロピルフェニルジエトキシシランなどジアルコキシシランまたはジアシルオキシシラン類、テトラメトキシシラン、テトラエトキシシラン、テトラ-*i*so-プロポキシシラン、テトラ-*n*-プロポキシシラン、テトラ-*n*-ブトキシシラン、テトラ-*sec*-ブトキシシラン、テトラ-*tert*-ブトキシシラン、テトラペンタエトキシシラン、テトラペンタ-*i*so-プロポキシシラン、テトラペンタ-*n*-プロポキシシラン、テトラペンタ-*n*-ブトキシシラン、テトラペンタ-*sec*-ブトキシシラン、テトラペンタ-*tert*-ブトキシシラン、メチルトリプロポキシシラン、ジメチルエトキシシラン、ジメチルメトキシシラン、ジメチルプロポキシシラン、ジメチルブトキシシラン、メチルジメトキシシラン、ヘキシルトリメトキシシラン、 γ -(メタ)アクリロイルオキシプロピルトリメトキシシラン等のシラン化合物またはその加水分解物がその例である。

【0038】加水分解は純水または塩酸、酢酸あるいは硫酸などの酸性水溶液を添加、攪拌することによって達成される。さらに純水、あるいは酸性水溶液の添加量を調節することによって加水分解の度合をコントロールすることも容易に可能である。加水分解に際しては、加水分解性基と等モル以上、3倍モル以下の純水または酸性水溶液の添加が硬化促進の点で特に好ましい。

【0039】その他、分子鎖の途中にエポキシ基等の重合性官能基を含む有機珪素化合物であってもよい。

【0040】これらの化合物は1種または2種以上添加することも可能である。特に、上記有機珪素化合物の構造において、R1、R2またはR3のいずれか1つ以上が重合性官能基を有することが、膜の強度の面からより好ましく用いられる。

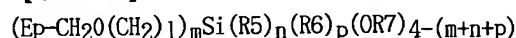
【0041】さらに、R1、R2またはR3のいずれか1つ以上が、(メタ)アクリロイルオキシ基、ビニル基、エポキシ基又はビニルエーテル基であることが高い反応性を有する点でより好ましく用いられる。

【0042】そのうち、分子中に熱又は電子線で容易に重合しうるエポキシ基又は(メタ)アクリロイルオキシ基を有する有機珪素化合物が特に好ましい。

【0043】例としては(メタ)アクリレート化合物、エポキシ化合物、ビニルエーテル化合物等の重合性官能基と化学結合を形成することができるもの、具体例として、ビニルトリエトキシシラン、 γ -(メタ)アクリロイルオキシプロピルトリメトキシシラン、 γ -アミノプロピルトリメトキシシラン、 γ -メルカプトプロピルトリメトキシシラン、 γ -グリシドキシプロピルトリエトキシシラン、 γ -グリシドキシプロピルトリエトキシシラン、 γ -グリシドキシエチルトリメトキシシラン、 γ -グリシドキシプロピルメチルジメトキシシラン等がより好ましい。

【0044】エポキシ基を有する有機珪素化合物の例としては、以下のものが好ましく用いられる。

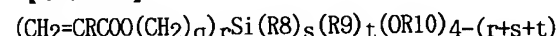
【0045】



ただし、R5、R6は水素、酸素およびフッ素原子から選ばれる少なくとも1つを含む有機基を表す。R7は脂肪族、脂環族および芳香族残基から選ばれる少なくとも1つを表す。1は0~4、mは0~3、nは0~3、pは0~3の整数をそれぞれ表す。

【0046】(メタ)アクリロイルオキシ基を有する有機珪素化合物の例としては、以下のものが好ましく用いられる。

【0047】



ただし、R8、R9は水素、酸素およびフッ素原子から選ばれる少なくとも1つを含む有機基を表す。R10は脂肪族、脂環族および芳香族残基から選ばれる1つを表す。qは0~4、rは0~3、sは0~3、tは0~3の整数をそれぞれ表す。

【0048】その他に、重合性反応基を持つ、片末端ビニル官能性ポリシラン化合物、両末端ビニル官能性ポリシラン、片末端ビニル官能性ポリシロキサン、両末端ビニル官能性ポリシロキサン、或いはこれらの化合物を反応させたビニル官能性ポリシラン、又はビニル官能性ポリシロキサン等があげられる。

【0049】これらは通常熱による硬化法が用いられる。硬化速度を早める目的で、カルボン酸のアルカリ金

属塩やアルミニウム、チタン、ジルコニウムなどの各種金属アルコキシドあるいはキレート化合物の使用があげられる。

【0050】シラン系化合物とエポキシ化合物が併用される場合は、硬化剤として、アルミニウム、チタン、ジルコニウム、鉄、銅などの各種金属キレート化合物を用いると、両者を同時に硬化できるので好ましい。

【0051】これら硬化剤の中でも本願発明の目的には、金属キレート化合物が好適に用いることができ、特に塗料の安定性等の点から下記に示すアルミニウムキレート化合物が有用である。

【0052】ここでいうアルミニウムキレート化合物とは、例えば一般式 AlX_vY_{3-v} で示されるアルミニウムキレート化合物である。

【0053】ただし式中、XはOL (Lは低級アルキル基)、Yは一般式 $M^1COCH_2COM^2$ (M^1 、 M^2 (はいずれも低級アルキル基)) で示される化合物に由来する配位子及び一般式 $M^3COCH_2COOM^4$ (M^3 、 M^4 (はいずれも低級アルキル基)) で示される化合物に由来する配位子から選ばれる少なくとも1つであり、Vは0、1または2である。

【0054】一般式 AlX_vY_{3-v} で示されるアルミニウムキレート化合物としては、各種化合物を挙げうるが、組成物への溶解性、安定性等の観点から特に好ましいのは、アルミニウムアセチルアセトネート、アルミニウムビスエチルアセトアセテートモノアセチルアセトネート、アルミニウム-ジ-*n*-ブトキシドモノエチルアセトアセテート、アルミニウム-ジ-*i*so-ブトキシドモノエチルアセトアセテートなどである。これらは2種以上を混合して使用することも可能である。その際塗料の貯蔵安定性の点から、塗料溶剤中にアセチルアセトンを加えることもできる。その他、各種エポキシ樹脂硬化剤、あるいは各種有機珪素樹脂硬化剤等が使用されるが、これらの化合物はエポキシ化合物と、シラン系化合物の合計100重量部に対し、0、1~20重量程度が用いられる。

【0055】ここで、これらのバインダー成分全体を100重量部とした場合の本発明における各バインダー成分の好ましい組成比について述べる。

【0056】バインダー成分として好ましいのは、フッ素化合物1~99重量部、有機珪素化合物99~1重量部である。より好ましくは、フッ素化合物10~90重量部、有機珪素化合物90~10重量部である。さらに好ましくはフッ素化合物20~80重量部、有機珪素化合物80~20重量部である。フッ素化合物が10重量部未満では屈折率の低下がほとんど見られない傾向にあり、また90重量部を越えると膜の強度が不足する傾向があるためである。

【0057】本発明の薄膜に用いられる微粒子としては、それ自体が比較的低屈折率であるものが好ましく、

無機系の、少なくともSi、Al、Sn、Sb、ZnおよびTiから選ばれる1種以上の元素を含む無機酸化物かフッ化マグネシウム、フッ化カルシウム及び有機系のエマルジョン粒子が挙げられる。好ましいのは無機系の微粒子である。さらに、該微粒子のBET法によって測定した平均粒径は1nm以上、100nm以下、好ましくは5~40nmであるが、平均粒径100nmを超えると形成された膜のヘイズが大きくなり、透明性が劣る傾向がある。これら粒子の使用に際しては、通常ソルの形態で用いるが、より分散性の高いソルを得るためには、通常は、水、アルコール、エステル、炭化水素などの分散媒に分散させたものを用いる。これらの微粒子は、低屈折率膜中のバインダー樹脂100重量部に対し、5重量部~200重量部、好ましくは15重量部~150重量部加えられる。微粒子の量がバインダー樹脂100重量部に対し5重量部未満または、150重量部よりも多い場合はボイドができにくく、屈折率の低下が見られなくなる傾向がある。

【0058】本発明の微粒子とバインダー、及び必要に応じて加えられる硬化剤や重合開始剤は、アルコール系、エステル系、エーテルアルコール系、ケトン系、炭化水素系、芳香族系溶剤やジメチルホルムアミド(DMF)などの高極性溶剤、場合によってはそれらに少量の水を含む溶剤など特に限定されないが、溶解性や均一コーティング性の観点から選ばれる単独または混合系の溶剤に、均一に分散または溶解され、塗料となる。

【0059】上記塗料にはコーティングの均一性と密着性向上のために、界面活性剤、レベリング剤、カップリング剤、ポリマー類等を加えることもできる。

【0060】以上のようにして調製した塗料は、スピンコート法、ディップ法、ダイコート法、バーコート法、スプレー法、ロールコート法、メナスカスター法、フレキシ印刷法、スクリーン印刷法、ビードコーター法等があげられる。本発明の薄膜または反射防止膜を形成する基材としては、ポリメチルメタクリレート(PMMA)、ポリカーボネート(PC)、ポリエチレンテレフタレート(PET)、ジエチレングリコールビスアリルカーボネート、ポリエーテルスルホン(PES)、スチレン/マレイン酸樹脂、スチレン/アクリロニトリル共重合体、ポリクロロスチレン、ポリ酸化ビニリデン、ポリアリレート、塩化ビニル樹脂、ポリスチレン樹脂等の透明樹脂、ポリエチレンテレフタレート(PET)、トリアセチルセルロース(TAC)、ジアセチルセルロース、ポリエチレン、ジアセチルセルロース、アセテートブチレートセルロース、ポリエーテルサルホン、ポリアクリル系樹脂フィルム、ポリウレタン系樹脂フィルム、ポリカーボネートフィルム、ポリスルホンフィルム、トリメチルペンテンフィルム、ポリエーテルケトンフィルム、(メタ)アクリロニトリルフィルム、ポリプロピレン、塩化ビニルフィルム等のフィルム、ガラス等があげ

られるが、特に限定されるものではない。

【0061】特に近年、本発明のような薄膜または反射防止物品は、大面積のコーティングが容易なフィルム用途、なかでも液晶ディスプレイに用いられる透明基板、偏光板、保護板、光学フィルターまたは同用途のための貼付フィルムの製造に使われることが多く、そのため、トリまたはジアセチルセルロースフィルム、ケン化処理トリアセチルセルロースフィルムやポリエチレンテレフタレートフィルムに好適に適用される。

【0062】本願発明の薄膜は、光学薄膜として好適に用いられるが、ここで光学薄膜とは、上部に薄膜が存在している基材に光線が入射したとき、光線が屈折率の異なる境界で交差して干渉を起こす薄膜をいう。光学薄膜では、反射光は入射光の干渉光として出現する。例えば、透明な基材上に透明な光学薄膜を1層設けたとき、入射反射光の一部は空気と薄膜との境界で反射し、一部は薄膜と基材界面で反射し、全体として反射光はそれらの干渉光となる。干渉光は結果的に基材の反射率を低減もしくは増加させる。光学薄膜は、光が干渉作用をおこす程度に薄く、基材の反射率は光学薄膜の屈折率と膜厚に依存する。

【0063】本願発明は、用途的に限定されるものではないが、主として反射率の低減を目的として低屈折率の光学薄膜を提供することが目的の一つであり、低屈折率層の厚みは、反射率を低減させたい光の波長を λ 、該層の屈折率を n としたときに、 $\lambda/4n$ の整数倍であることが好ましい。通常は可視光域を対象とするため、 λ は500～550nmに設定するのが好ましいため、膜厚は70～200nm、より好ましくは80～130nm、さらに好ましくは85～115nmが良い。膜厚が70nm未満の場合や、200nmを超える場合は、可視光域における光干渉による反射率の低減が不十分となる場合があり、基材表面の屈折率が低いことによる反射率の低減のみにとどまるので、光学薄膜を設けた場合に比べて反射率が高くなり反射防止効果は劣る。ただし、例えば低誘電体として用いる場合などは特にこれらの厚さに限定されず、10nm程度の厚さであっても良い。

【0064】また、低屈折率膜による反射防止作用は、屈折率の異なる多層の膜を、光学膜厚で積層することにより性能が高められることが知られている。多層の積層膜の構成膜として用いる場合は、本低屈折率膜の下層として該低屈折率膜よりも高屈折率の層を設けることができる。本発明においても、透明基板あるいはハードコート層と該低屈折率膜の中間に、透明基板あるいはハードコート層の屈折率よりも高い高屈折率層を設けると、反射防止性物品の性能をより高めることが可能である。この場合、高屈折率層の屈折率が、20℃においてD線で測定した値で1.56以上、好ましくは1.6以上であることが求められる。

【0065】高屈折率層は、酸化チタンやスズドープ酸

化インジウム（ITO）などの導電性化合物を真空蒸着法やスパッタ法で膜に形成するか、有機または無機バインダーあるいは両者の混合系バインダーに、酸化アンチモン、酸化セレン、酸化チタン、酸化スズ、アンチモンドープ酸化スズ、リンドープ酸化スズ、酸化亜鉛、アンチモン酸亜鉛、スズドープ酸化インジウムなどの屈折率の高い金属化合物超微粒子を分散させた薄膜を形成することにより得る。本発明を限定するものでないが、有機バインダーとしては、エポキシ樹脂硬化物やラジカル架橋重合した樹脂などが、無機系バインダーとしては、シラン系化合物の加水分解硬化物などが用いられる。

【0066】高屈折率層の膜厚は、反射率を低減させたい光の波長を λ 、該層の屈折率を n としたときに、 $\lambda/4n$ の整数倍であることが好ましい。膜の屈折率にもよるが、具体的には、90～400nm、より好ましくは110～180nmの範囲である。

【0067】高屈折率層に使用される超微粒子が、酸化スズ、アンチモンドープ酸化スズ、リンドープ酸化スズ、アンチモン酸亜鉛、スズドープ酸化インジウムのように導電性を持ち、高屈折率層自体に $10^{10} \sim 10^9 \Omega/\square$ 程度の導電性がある場合は、反射防止性物品に帯電防止機能や、さらには電磁波遮蔽機能を付与できるために好ましい。ここで、導電性とは、JIS K6911に準じて測定されるシート抵抗を指す。

【0068】用途によっては基材に耐擦傷性を要求されることがある。樹脂基材を対象にすることが多いが、基材の耐擦傷性を高める手段として、ウエットコート法により基材と低屈折率膜との間にハードコート層を設ける。通常ハードコート層には、有機または無機系バインダーあるいは両者の混合系バインダーに、必要により酸化珪素、酸化アンチモン、酸化セレン、酸化チタンなどの金属化合物の微粒子、すなわち一般的には可視光線の波長よりも小さい粒子径の微粒子を添加した塗膜を用いる。有機バインダーとしては、先に述べたようなエポキシ樹脂硬化物やラジカル架橋重合した樹脂などが、無機系バインダーとしては、シラン系化合物の加水分解硬化物などがあるが、特に制限はない。

【0069】ハードコート層は通常、0.5～10 μm 程度の膜厚に形成され、耐擦傷機能とその他の性能（例えばクラック発生防止）とのバランスをはかることができる。

【0070】低屈折率膜には、使用時の指紋汚れ等の汚れにくさ、拭き取り易さの性能を付与するために、フッ素系、シリコン系等の防汚層が設けられることがある。

【0071】

【実施例】さらに実施例を挙げて、本発明を具体的に説明するが、これに限定されるものではない。なお、以下の実施例及び参考例において用いた評価手段及び測定手段は次の通りである。

【0072】 a. 屈折率及び膜厚：エリプソメーターによる測定値

b. 片面反射率：分光光度計による540nmにおける反射率測定値

次の参考例1～4に従い、導電性ハードコート膜を調製した。

セルナックスCXZ-300M1F（日産化学社製、
アンチモン酸亜鉛を30wt%含むメタノールソル）
ペンタエリスリトールトリアクリレート
CG-907（チバガイギー社製）

230重量部

30重量部

2重量部

得られたハードコート膜の膜厚はおよそ3μm、導電性はおよそ $6 \times 10^8 \Omega/\square$ 、屈折率は1.66であった。

【0075】（参考例2）厚さ75μmのポリエチレンテレフタレートフィルム（東レ社製“ルミラー”）の片※

ELECOM W-32（触媒化成社製、リンドープ酸化
スズを30wt%含むベンジルアルコールソル）
ペンタエリスリトールトリアクリレート
CG-907（チバガイギー社製）

230重量部

35重量部

2重量部

得られたハードコート膜の膜厚はおよそ3μm、導電性はおよそ $3 \times 10^8 \Omega/\square$ 、屈折率は1.67であった。

【0077】（参考例3）厚さ80μmのトリアセチルセルロースフィルム（富士写真フィルム社製“フジタツ★

セルナックスCXZ-300M1F（日産化学社製、
アンチモン酸亜鉛を30wt%含むメタノールソル）
エピコート827（油化シェルエポキシ社製、
ビスフェノールA系エポキシ樹脂）

183重量部

25重量部

γ-グリシドキシプロピルトリメトキシシラン加水分解物

5重量部

アルミニウムアセチルアセトナート

5重量部

得られたハードコート膜の膜厚はおよそ3μm、導電性はおよそ $5 \times 10^{10} \Omega/\square$ 、屈折率は1.63であった。

【0079】（参考例4）厚さ75μmのポリエチレンテレフタレートフィルム（東レ社製“ルミラー”）の片☆

ELECOM W-32（触媒化成社製、リンドープ酸化
スズを30wt%含むベンジルアルコールソル）
トリメチロールプロパントリグリシジルエーテル
γ-グリシドキシプロピルトリメトキシシラン加水分解物
アルミニウムアセチルアセトナート

230重量部

5重量部

25重量部

5重量部

得られたハードコート膜の膜厚はおよそ3μm、導電性はおよそ $2 \times 10^8 \Omega/\square$ 、屈折率は1.66であった。

【0081】次に、参考例5～11に従い、低屈折率膜を調製した。

【0082】（実施例1）下記組成を用いて有機溶媒に◆

*【0073】（参考例1）厚さ80μmのトリアセチルセルロースフィルム（富士写真フィルム社製“フジタツク”）の片面に、固形分濃度20wt%の下記組成塗料をグラビアコートし、脱溶媒後、窒素パージ下でUVを1000mJ照射して導電性ハードコート膜を得た。

*【0074】

※面に、固形分濃度20wt%の下記組成塗料をグラビアコートし、脱溶媒後、窒素パージ下でUVを1000mJ照射して導電性ハードコート膜を得た。

【0076】

20★ク”）の片面に、固形分濃度18wt%の下記組成塗料をグラビアコートし、脱溶媒後、130℃の熱風乾燥機中で20秒、続いて110℃熱風乾燥機中で2時間反応させて、導電性ハードコート膜を得た。

【0078】

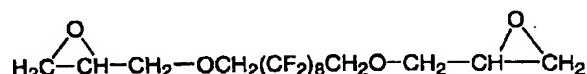
☆面に、固形分濃度20wt%の下記組成塗料をグラビアコートし、脱溶媒後、160℃の熱風乾燥機中で30秒、反応させて、導電性ハードコート膜を得た。

【0080】

◆より固形分濃度1.5wt%の塗料を調製し、グラビアコートし、脱溶媒後、130℃の熱風オーブン中で、基材が熱損傷を受けない時間内（約1分）の条件で熱硬化して低屈折率膜を得た。

【0083】

【化1】



50重量部

19

酸化珪素微粒子 (平均粒子径10nm)

 γ -グリシドキシプロピルトリメトキシシラン加水分解物

アルミニウムアセチルアセトナート

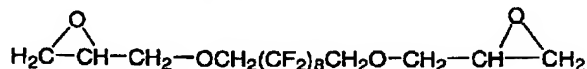
得られた低屈折率膜の膜厚は約90nmであり、屈折率は1.35であった。

【0084】(実施例2) 下記組成を用いて有機溶媒により固形分濃度1.5wt%の塗料を調製し、グラビアコートし、脱溶媒後、130℃の熱風オープン中で、基材*

*が熱損傷を受けない時間内(約1分)の条件で熱硬化して低屈折率膜を得た。

【0085】

【化2】



70重量部

フッ化マグネシウム (平均粒子径15nm)

 γ -グリシドキシプロピルトリメトキシシラン加水分解物

アルミニウムアセチルアセトナート

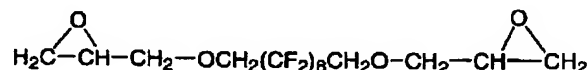
得られた低屈折率膜の膜厚は約90nmであり、屈折率は1.32であった。

【0086】(実施例3) 下記組成を用いて有機溶媒により固形分濃度1.5wt%の塗料を調製し、グラビアコートし、脱溶媒後、130℃の熱風オープン中で、基材※

※が熱損傷を受けない時間内(約1分)の条件で熱硬化して低屈折率膜を得た。

【0087】

【化3】



50重量部

酸化珪素微粒子 (平均粒子径20nm)

 γ -グリシドキシプロピルトリメトキシシラン加水分解物

アルミニウムアセチルアセトナート

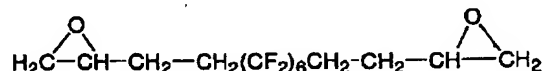
得られた低屈折率膜の膜厚は約90nmであり、屈折率は1.33であった。

【0088】(実施例4) 下記組成を用いて有機溶媒により固形分濃度1.5wt%の塗料を調製し、グラビアコートし、脱溶媒後、130℃の熱風オープン中で、基材★

★が熱損傷を受けない時間内(約1分)の条件で熱硬化して低屈折率膜を得た。

【0089】

【化4】



70重量部

酸化珪素微粒子 (平均粒子径10nm)

 γ -グリシドキシプロピルメチルジエトキシシラン加水分解物

アルミニウムアセチルアセトナート

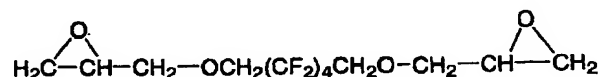
得られた低屈折率膜の膜厚は約90nmであり、屈折率は1.35であった。

【0090】(実施例5) 下記組成を用いて有機溶媒により固形分濃度1.5wt%の塗料を調製し、グラビアコートし、脱溶媒後、130℃の熱風オープン中で、基材が☆

☆熱損傷を受けない時間内(約1分)の条件で熱硬化して低屈折率膜を得た。

【0091】

【化5】



85重量部

酸化珪素微粒子 (平均粒子径10nm)

50重量部

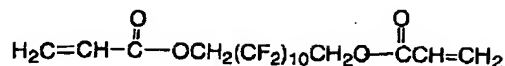
21

γ -グリシドキシプロピルトリメトキシシラン加水分解物
エチルシリケート加水分解物
アルミニウムアセチルアセトナート

得られた低屈折率膜の膜厚は約 90 nm であり、屈折率は 1.37 であった。

【0092】（実施例 6）下記組成を用いて有機溶媒により固形分濃度 1.5 wt% の塗料を調製し、グラビアコートし、加熱脱溶媒後、窒素パージ下で UV を 800 mJ 照射して低屈折率硬化膜を得た。

* 【0093】
【化 6】



70 重量部

酸化珪素微粒子（平均粒子径 10 nm）

100 重量部

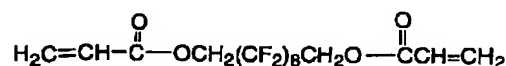
γ -アクリロイルオキシプロピルトリメトキシシラン
CG907

30 重量部

4 重量部

得られた低屈折率膜の膜厚は約 90 nm であり、屈折率は 1.32 であった。

* 【0095】
【化 7】



【0094】（実施例 7）下記組成を用いて有機溶媒により固形分濃度 1.5 wt% の塗料を調製し、グラビアコートし、加熱脱溶媒後、窒素パージ下で UV を 800 mJ 照射して低屈折率硬化膜を得た。

※20

パーフルオロオクチルエチルアクリレート

40 重量部

酸化珪素微粒子（平均粒子径 10 nm）

20 重量部

γ -アクリロイルオキシプロピルトリメトキシシラン
CG907

100 重量部

40 重量部

4 重量部

得られた低屈折率膜の膜厚は約 90 nm であり、屈折率は 1.36 であった。

す低屈折率膜を塗布した結果を表に示す。

【0096】（実施例 8～35）参考例 1～4 で得られた導電性ハードコート膜付き基材に、実施例 1～7 に示

【0097】
【表 1】

実施例	導電性ハードコート膜		低屈折率膜		片面反射率(%)
	参考例	屈折率	実施例	屈折率	
8	1	1.66	1	1.35	0.7
9			2	1.28	0.3
10			3	1.33	0.6
11			4	1.35	0.7
12			5	1.37	0.9
13			6	1.32	0.5
14			7	1.36	0.8
15	2	1.67	1	1.35	0.5
16			2	1.28	0.2
17			3	1.33	0.4
18			4	1.35	0.5
19			5	1.37	0.7
20			6	1.32	0.3
21			7	1.36	0.6
22	3	1.63	1	1.35	1.0
23			2	1.28	0.5
24			3	1.33	0.9
25			4	1.35	1.0
26			5	1.37	1.2
27			6	1.32	0.7
28			7	1.36	1.0
29	4	1.66	1	1.35	0.7
30			2	1.28	0.3
31			3	1.33	0.6
32			4	1.35	0.7
33			5	1.37	0.9
34			6	1.32	0.5
35			7	1.36	0.8

なおここで言う片面反射率とは、裏面の反射をなくするために黒く裏面を塗装した試料片の表面反射率を分光光度計で測定し、500～600nmの平均値をとったものである。

*

*【0098】

【発明の効果】本発明により、容易に製造可能な反射防止性に優れた薄膜及びそれを用いた反射防止膜、反射防止性物品を提供することができる。

フロントページの続き

(51)Int.Cl.⁷

識別記号

F I

テマコード(参考)

G 0 2 B 1/11

C 0 8 J 7/06

Z 4 J 1 0 0

// C 0 8 J 7/06

G 0 2 B 1/10

A

Fターム(参考) 2K009 AA00 AA02 AA15 BB02 BB11
BB13 BB14 BB24 BB28 CC03
CC06 CC09 CC24 CC33 CC47
DD00 DD02 DD03 DD04 DD05
DD06 EE03
4F006 AA02 AA12 AA15 AA16 AA17
AA22 AA35 AA36 AA37 AA40
AB19 AB34 AB39 AB54 AB73
AB74 BA07 BA11 BA14 CA05
CA08 DA03 DA04
4F074 AA38 AA48E AA64 AA88
AA89 AA98 AC14 AC17 AC20
AC21 AE01 AG07 CB91 DA09
DA20 DA23 DA24 DA47
4F100 AA06A AA06H AA17C AA19A
AA19H AA20A AA20H AA21A
AA21H AA25A AA25C AA25H
AA28A AA28C AA28H AA29A
AA29C AA29H AA33C AK01B
AK17A AK25A AK52A AK53A
AL05A AR00B AR00C BA01
BA02 BA03 BA07 BA10A
BA10B CA23A DE01A DE01C
DE01H DJ00A GB41 GB90
JG03C JM02A JN01B JN06
JN18C YY00A YY00H
4J036 AJ01 AJ06 AJ21 FA03 FA13
GA28 JA15 KA07
4J100 AE64P AL08P AL08Q AL66P
AL74P AP16Q AP17Q BA03P
BA12P BA15P BA38P BA71Q
BA75Q BA77Q BB07Q BB12P
BB17P BB18P CA04 JA32
JA46